

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2824174号

(45)発行日 平成10年(1998)11月11日

(24)登録日 平成10年(1998) 9 月 4 日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 F 17/00

C 2 3 F 17/00

C 2 2 F 1/18

C 2 2 F 1/18

H

請求項の数3 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-182896

(22)出願日 平成4年(1992)6月18日

(65)公開番号 特開平6-2175

(43)公開日 平成6年(1994)1月11日

審査請求日 平成6年(1994)4月27日

(73)特許権者 397027134

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 滝 千博

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地日本鉱業株式会社倉見工場内

(72)発明者 斉藤 彰夫

岡山県倉敷市潮通2丁目1番地日本鉱業株式会社水島製油所内

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

審査官 刑部 俊

(56)参考文献 特開 昭62-110267 (J P, A)

特開 平2-73995 (J P, A)

特開 昭63-210286 (J P, A)

特開 平3-243759 (J P, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐水素吸収性に優れたチタン材

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンを表面に有するチタン材において、炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンにより被覆された面積が全表面積に対し1.0%以下であることを特徴とする硫化水素水溶液中での耐水素吸収性に優れたチタン材。

【請求項2】 表面に深さ10 μ m以上の傷がないことを特徴とする請求項1の硫化水素水溶液中での耐水素吸収性に優れたチタン材。

【請求項3】 表面粗さR_{max}が3.0 μ m以下であることを特徴とする請求項1或いは2の硫化水素水溶液中での耐水素吸収性に優れたチタン材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、硫化水素水溶液中にお

2

ける耐水素吸収性に優れたチタン材に関するものであり、特に冷間圧延チタン材のように、表面に炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンを不可避免的に有するチタン材において、炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンにより被覆された面積を全表面積に対して1.0%以下に削減したことを特徴とするチタン材に関するものである。本チタン材は、石油精製プラントの脱硫関連設備用部材として有用である。

【0002】

【従来の技術】 チタンは、その優れた耐食性が故に工業用材料として化学プラント、発電プラントおよび海水淡水化プラント等に幅広く使用されている。さらに、比強度も高いことから航空機等の材料としても使用されている。

【0003】 一方、チタンの欠点としては、水素吸収に

よる脆化を挙げることができる。チタンは、その表面に水素分子若しくは原子が存在すると容易に水素を吸収し、そのため脆いチタン水素化物が内部に形成される。そして、この水素化物の量が多くなるにしたがい、チタンは脆化し、最終的には非常に僅かな力で破断してしまう。チタンが水素を吸収する環境は、例えば発電プラントのタービンブレードのような高温水蒸気中や化学プラント等の高温の水素ガス中である。

【0004】この他、酸等の水溶液中でもチタンの水素吸収が起こる。これは、陰極防食、ガルバニックコロージョンやチタン自体の腐食の際、カソード反応としてチタン表面で $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ の反応が起こり、発生した水素の一部がチタンに吸収されるためである。このような水溶液中でのチタンの水素吸収に関する文献は非常に多くあり、またこれを防ぐ方法として、例えば特開昭63-210286や特開平3-243759に示されているように、チタン表面に厚い酸化チタン皮膜や窒化チタン層を形成する方法が知られている。

【0005】一方、同じ水溶液中でも硫化水素水溶液中でのチタンの水素吸収挙動はほとんど知られていない。本発明者の知る限りでは、「防食技術」29(1980)113~121頁、「CORROSION」vol. 35, No. 8(1979)378~382頁及び「神戸製鋼技法」vol. 35, No. 4, 63~66頁の文献が存在するのみであり、しかもこれらは硫化水素水溶液中でチタンと異種金属が接触した場合での水素吸収を主に扱うだけであり、また、水素吸収防止策については全く述べられていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、石油精製プラントでは、原油中の硫黄を取り除く必要があることから、原油をナフサ、灯・軽油、重油等に分留した留分に水素を添加し硫化水素の形で分離する。分離された硫化水素は水素ガスや水素処理された留分等の流体とともに配管や熱交換器の管内部を流れる。石油精製等のプラントで使用するチタン材は、一般に板や溶接管が主であるが、これらは一般に冷間圧延-焼鈍工程を繰り返して製造された冷間圧延チタン材である。硫化水素溶液中に通常のこうした冷間圧延チタン材を異種金属と接触させず単独で浸漬させても水素吸収が激しく起こることが見出された。硫化水素を含む溶液は、一般に腐食性が強く銅合金やステンレス鋼等の通常の金属材料では耐久性がない。従って、この環境に対しては現在のところ、一般の耐食性の点では全く問題ないが、水素吸収を起こすチタン材をそれを承知で脆化に注意を払いつつ使用するか、或いは安価な炭素鋼を用い、短期間で頻繁に交換する方法しかない。しかしながら、炭素鋼管等を頻繁に交換することは面倒であり、作業の休止の点からも問題が多く、耐食性に優れる一般チタン材を使用することへの要望が存在する。

【0007】本発明の課題は、硫化水素水溶液中において優れた耐水素吸収性を示すチタン材を開発することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、硫化水素水溶液中でのチタンの水素吸収を減少させ、その寿命をいかに延ばすかについて鋭意研究した結果、チタンの表面状態と水素吸収速度との間に重大な関係があることをここに初めて見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】前述したように、石油精製等のプラントで使用されるチタン材は、一般に板や溶接管が主であるが、これらは通常冷間圧延-焼鈍工程を繰り返して製造されるため、例えば「材料とプロセス」No. 5, vol. 2(1989)、1320頁や特開平1-159364号に記載されているように、チタン表面に炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンが不可避免的に形成される。これらのチタン化合物はチタンの耐食性を向上させることや、特開昭63-210286号や特開平3-243759号に示されているように耐水素吸収にも効果があると考えられていたため、一般には除去することなくそのまま使用されてきた。ところが、実際には従来の定見とは全く異なり、硫化水素水溶液では、これらのチタン化合物はチタンの水素吸収を逆に著しく促進させていることが判明した。以上のことから、チタン表面上に存在する炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンの量が極力少ないことが、硫化水素水溶液中での耐水素吸収に望ましいわけである。本発明者らの研究の結果、炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンで覆われた面積がチタンの全表面積に対し1.0%以下になると明白に水素吸収量が低減する事が判明した。

【0010】この予想外の知見に基づいて、本発明は、

(1)炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンを表面に有するチタン材において、炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンにより被覆された面積が全表面積に対し1.0%以下であることを特徴とする硫化水素水溶液中での耐水素吸収性に優れたチタン材を提供する。

【0011】更に、表面上に深い傷が存在すると、その部分が活性点となり、水素が吸収されることも本研究者らにより明らかとなった。更には、表面が粗いと水素吸収が起こりやすいことも見出された。こうした知見に基づいて、本発明は、(2)表面に深さ10μm以上の傷がないことを特徴とする上記1の硫化水素水溶液中での耐水素吸収性に優れたチタン材及び(3)表面粗さRmaxが3.0μm以下であることを特徴とする上記1或いは2の硫化水素水溶液中での耐水素吸収性に優れたチタン材をも提供する。

【0012】

【作用】硫化水素水溶液中でのチタンの水素吸収メカニズムの詳細は不明であるが、本発明者らが実施した電気

化学的調査では、図 1 に示す硫化水素水溶液中のチタンの分極曲線（条件： $H_2S = 6.16 \text{ wt} \%$ 、温度 = 90°C ）からわかるように、チタン冷間圧延材を酸洗することにより表面の炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンを除去したチタン材（酸洗材）は、それらが存在するチタン材（無処理材）に比べカソード分極時の電流量が小さい。この場合のカソード反応は、 $2H_2S + 2e \rightarrow H_2 + 2HS^-$ と考えられ、カソード分極時の電流量が小さいことは、チタン上での水素ガスの発生が起きにくいことを意味すると考えられ、結果としてチタンへの水素吸収は起きにくくなる。

【0013】つまり、図 1 は、チタン表面に炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンが存在すると、その表面部分が活性点となり、 $2H_2S + 2e \rightarrow H_2 + 2HS^-$ の反応が活発に起こるようになることを示している。なお、湿潤な硫化水素ガス環境下においても同様な現象が発生するので、本発明のチタン材は、このような環境に適用できることは言うまでもなく、このような環境に使用する材料のすべてを包含するものである。

【0014】以上のことから、チタン表面上に存在する炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンの量が極力少ないことが硫化水素水溶液中での耐水素吸収性に望ましいわけである。炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンで覆われた面積がチタンの全表面積に対し 1.0% 以下になると明白に水素吸収量が低減することが判明した。

【0015】更に、たとえチタン表面から炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンを除去しても、チタン表面に取り扱い等により発生した傷が存在すると、その部分が活性点となり、水素が吸収されることが明らかとなった。図 2 に、硫化水素水溶液中に浸漬した傷が存在するチタン材の断面ミクロ組織を示す。水素化物が傷を中心に放射線状に伸びているのが観察される。傷の深さが $10 \mu\text{m}$ を超えると水素化物がはっきりと観察されるようになり、傷の深さが増すに従い、より多くの水素化物が観察されるようになる。これより、好ましくは、チタン上の傷の深さは $10 \mu\text{m}$ 以下にする必要がある。

【0016】チタン表面上に存在する炭化チタン、窒化

チタン及び炭窒化チタンの量についての要件並びに表面における傷要件を満足しても、チタンの表面が粗いと水素吸収が起こる。従って、好ましくは、表面粗さ R_{max} が $3.0 \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。

【0017】一般冷間圧延チタン材のようなチタン材表面にある窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンを除去する方法としては、通常は、酸洗、表面研磨等が用いられるが、その他の方法として、 750°C 以上で長時間熱処理することによっても、表面にある窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンをチタン内部への拡散により無くすることができる。また、冷間圧延や焼鈍条件の適切な組み合わせによっても、チタン表面に窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンを形成させないようにすることもできる。

【0018】本発明は、上記のような一般冷間圧延チタン材のみならず、炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンを表面に有する純チタン材及びチタン合金材全般を対象とする。要は、その表面に存在する炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンにより被覆された面積が全表面積に対し 1.0% 以下となるよう酸洗等の手段によりそれらを除去すれば良い。本チタン材は、石油精製プラントの脱硫関連設備用の管材、板材部材やその他の硫化水素保管及び移送容器材として有用である。

【0019】

【実施例】本発明の有用性を以下の実施例及び比較例に基づいて説明する。

【0020】（実施例及び比較例）供試材は、表 1 に示すように、ガス窒化法、ガス炭化法若しくは圧延＋焼鈍法により作製した。ガス窒化及びガス炭化法では、予め酸洗により表面の異物を取り除いたチタン板（その分析値を表 2 に示す）を、窒素ガス若しくはメタンガス中で 1000°C に加熱し、チタン全面に窒化チタン若しくは炭化チタンを形成させた後、マスキングし、電解エッチングや酸洗によりマスキング以外の表面部分を削除し、目的とする窒化チタン若しくは炭化チタンの面積%を有する供試材を得た（サンプル No. 1～12）。

【0021】

【表 1】

表 1 供試材作製方法

No	供試材作製工程	備考
1	酸洗→1000℃×1時間(窒素ガス中)→100%面積TiN	
2	酸洗→1000℃×1時間(窒素ガス中)→50%面積TiN	
3	酸洗→1000℃×1時間(窒素ガス中)→10%面積TiN	
4	酸洗→1000℃×1時間(窒素ガス中)→1%面積TiN	*
5	酸洗→1000℃×1時間(窒素ガス中)→0.5%面積TiN	*
6	酸洗→1000℃×1時間(窒素ガス中)→0%面積TiN	*
7	酸洗→1000℃×1時間(メタンガス中)→100%面積TiC	
8	酸洗→1000℃×1時間(メタンガス中)→50%面積TiC	
9	酸洗→1000℃×1時間(メタンガス中)→10%面積TiC	
10	酸洗→1000℃×1時間(メタンガス中)→1%面積TiC	*
11	酸洗→1000℃×1時間(メタンガス中)→0.5%面積TiC	*
12	酸洗→1000℃×1時間(メタンガス中)→0%面積TiC	*
13	酸洗→圧延→真空焼鈍(640℃×1時間)	
14	酸洗→圧延→真空焼鈍(640℃×1時間)→酸洗	*
15	元材(酸洗上がり材、結晶粒径:30μm)	*

* 本発明材料

【0022】

【表2】

表2 試験に用いたチタンの分析値

(wt%)			
O	H	Fe	N
0.118	0.0020	0.0030	0.004

【0023】圧延+焼鈍による方法では、特願昭63-106149に記載されている方法に従い供試材を作製した(サンプルNo.13)。サンプルNo.13の表面SEM像を図3に示す。窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンが存在する場所は、チタンがかぶった場所であり、この部分の面積が全体の面積に占める割合はおおよそ15%であった。これを酸洗して窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンを除去したのがサンプルNo.14である。酸洗により表面の異物を除去したチタ

ン元材をサンプルNo.15として用意した。

【0024】用いた硫化水素水溶液の組成を表3に示す。これは、実際稼働中の石油精製プラントから採取した溶液である。この溶液を密閉式の容器に供試材と共に入れ、110℃に加熱し、2ヶ月間浸漬した。結果を表4に示す。

【0025】

【表3】

表3 硫化水素水溶液の分析結果

(wt%)			
H ₂ S	NH ₃	HCN	pH
3.8	9.96	13.8	9.0

【0026】

【表4】

表 4 水素吸収量

No	水素濃度 (ppm)		
	試験前	試験後	水素吸収量
1	15	75	60
2	17	80	63
3	18	69	51
4	20	38	18
5	20	29	9
6	22	24	2
7	16	109	93
8	20	130	110
9	20	74	54
10	22	29	7
11	23	25	2
12	23	24	1
13	8	160	142
14	18	20	2
15	22	24	2

【0027】酸洗により表面の異物を除去したチタン材（元材：No. 15）は、試験前の水素濃度が22ppmで試験後は24ppmであり、2ppmの濃度の水素を吸収した。これに対し、No. 1の窒化チタンを形成させたものや、No. 7の炭化チタンを形成させたものは、60～70ppmの水素吸収が起きている。窒化チ

タン若しくは炭化チタンの面積を減少させてゆくと、その面積割合が10%までは水素吸収量はあまり減少しないが、面積割合が1%や0.5%になると水素吸収量が非常に少なくなる（No. 4～5、No. 10～11）。更に、すべての窒化チタン若しくは炭化チタンを取り去った供試材（No. 6、No. 12）は、ほとんど水素吸収が起きていないことがわかる。

【0028】次に、一定条件下で冷間圧延と焼鈍したチタン材（No. 13）は、その表面に炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンの1種以上からなる化合物が形成されるが、この供試材の水素吸収量は142ppmとやはり高い。これを酸洗し、表面にある炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化チタンの化合物（混合物）を削除した供試材（No. 14）は、ほとんど水素を吸収していない。

【0029】以上から、炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンの存在する面積をチタン表面の1.0%以内に制御することにより、硫化水素水溶液中での水素吸収量が格段に低いチタン材が得られることがわかる。

【0030】次に、炭化チタン、窒化チタン若しくは炭窒化チタンを酸洗により除去したチタン材に種々の傷を付け、それを前記試験方法にて浸漬試験後水素吸収の有無を観察した（サンプルNo. 16～22）。

【0031】その結果を表5に示す。傷の深さが浅いうちは、水素吸収が起きていないか、若しくは非常にわずかしき水素吸収が起きていないのに対し、傷の深さが10μmを超えると水素化合物がはっきりと観察されるようになり、傷の深さが増すに従い、より多くの水素化合物が観察されるようになる。これより、チタン上の傷の深さは10μm以下にする必要があることがわかる。

【0032】

【表5】

表 5 傷が付いたチタン材の水素吸収観察結果*

N o	傷の深さ (μm)	水 素 吸 収 程 度
1 6	傷 無 し	水素化物観察されず
1 7	2	水素化物観察されず
1 8	6	傷部周辺にわずかに水素化物観察された
1 9	1 0	傷部周辺にわずかに水素化物観察された
2 0	1 5	傷部周辺に多くの水素化物観察された
2 1	2 0	傷部周辺に多くの水素化物観察された
2 2	4 0	傷部周辺に非常に多くの水素化物観察された

* 傷がある部分の断面組織観察による水素化物の程度を調査した

【0033】最後に、チタンの表面粗さと水素吸収の関
係について試験した。酸洗したチタン板を湿式にて12
0番研磨からバフ研磨まで行った供試材（サンプルA～
E）を作製し、これを硫化水素水溶液中に3700時間
浸漬し水素濃度変化を測定した。使用した硫化水素水溶
液の分析値を表6に示す。結果を表7に示す。表面粗さ
Rmaxが、4.8 μm 及び3.1 μm （サンプルA及
びB）の場合は、非常に多くの水素吸収が起こっている
のに対して、Rmaxが1.3 μm 、1.1 μm 及び
0.9 μm の場合（サンプルC～E）には、より少ない
水素吸収量となっている。これより、チタンの表面粗さ
Rmaxは、3.0 μm 以下に規制する必要があること

表 7 水素吸収量

N o	研 磨 紙 の 番 号	表面粗さ Rmax (μm)	水素濃度 (ppm)		
			試験前	試験後	水素吸収量
A	120番	4.8	12	469	457
B	600番	3.1	12	351	339
C	1200番	1.3	12	84	72
D	4000番	1.1	12	63	51
E	バフ研磨	0.9	12	54	42

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、硫化水素水溶液中での
水素吸収量が格段に低いチタン材が得られる。石油精製
プラントにおいて、耐食性の良いチタン材の使用の実用
性を更に高めることに成功した。

【図面の簡単な説明】

がわかる。

【0034】

【表6】

表 6 硫化水素水溶液の分析結果

(wt%)

H ₂ S	NH ₃	Cl (ppm)	pH
6.2	4.03	13.8	6.0

【0035】

【表7】

【図1】酸洗により炭化チタン、窒化チタン及び炭窒化
チタンを除去したチタン材（酸洗材）とそれらが存在す
るチタン材（無処理材）との硫化水素水溶液中での分極
曲線を示すグラフである。

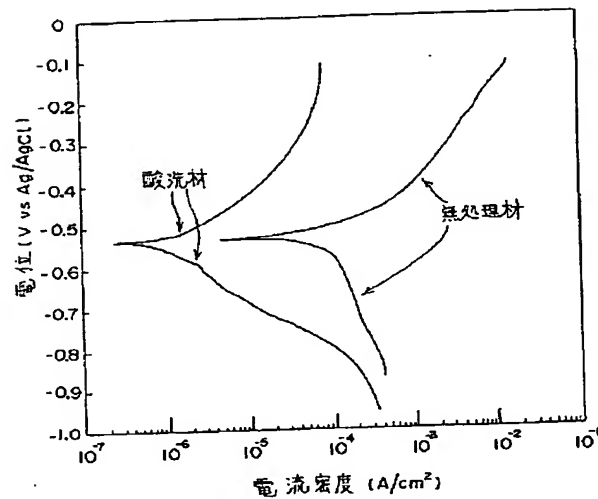
【図2】硫化水素水溶液中に浸漬した、傷が存在するチ
タン材の断面のミクロ金属組織を示す顕微鏡写真である

(50倍)。

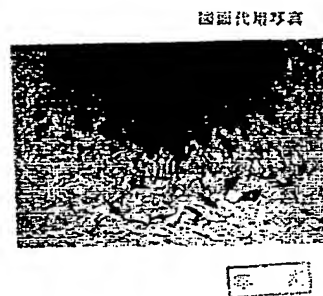
【図3】比較例として圧延にてTi (C, N) が形成さ

れたサンプルNo. 13の表面SEM像を示す表面金属組織を示す顕微鏡写真である(1200倍)。

【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

C23F 17/00

C22F 1/18